

⑤① Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

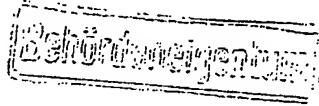
Int. Cl. 2:

**C 09 D 3/76**

C 09 D 3/58

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DE 30 08 825 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 30 08 825**

⑫

Aktenzeichen:

P 30 08 825.6-43

⑬

Anmeldetag:

7. 3. 80

⑭

Offenlegungstag:

11. 9. 80

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③④

7. 3. 79 Japan P 25637-79

⑤④

Bezeichnung:

Überzugsmassen

⑦①

Anmelder:

Kansai Paint Co., Ltd., Amagasaki, Hyogo (Japan)

⑦④

Vertreter:

Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat.; Weisert, A., Dr.-Ing.; Pat.-Anwälte,  
8000 München

⑦⑦

Erfinder:

Murase, Heihachi; Yamamoto, Tutomu; Hiratsuka, Kanagawa (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

**DE 30 08 825 A 1**

KRAUS & WEISERT

3008825

PATENTANWÄLTE

DR. WALTER KRAUS DIPLOM-CHEMIKER · DR.-ING. ANNEKÄTE WEISERT DIPL.-ING. FACHRICHTUNG CHEMIE

IRMGARDSTRASSE 15 · D-8000 MÜNCHEN 71 · TELEFON 089/797077-797078 · TELEX 05-212156 kpat d

TELEGRAMM KRAUSPATENT

2483 AW/My

KANSAI PAINT CO., LTD.

Amagasaki, Japan

---

Überzugsmassen

---

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Überzugsmasse, die einen vielschichtigen, aufgetragenen Film ergibt, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse enthält:

(a) ein festes Pulver aus einem olefinischen Harz, das mindestens 76 Gew.% Struktureinheiten enthält, die sich von einem Olefin ableiten, und einen Schmelzindex von 0,3 bis 120 g/10 min aufweist,

(b) ein filmbildendes Harzmaterial, das ein Epoxyharz mit einem zahlendurchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 300 bis etwa 4000 und ein Epoxyäquivalent von 100 bis 3300 enthält, und

(c) ein flüchtiges organisches flüssiges Medium, das das Pulver (a) benetzen kann, aber im wesentlichen nicht fähig ist, das feste Pulver (a) zu quellen und zu lösen.

2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das olefinische Harz mindestens 85 Gew.% Struktureinheiten enthält, die sich von einem Olefin ableiten.

030037/0866

3. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das olefinische Harz einen Schmelzindex im Bereich von 1,5 bis 80 g/10 min aufweist.
4. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das olefinische Harz aus der Gruppe ausgewählt wird: niedrig-dichtes Polyäthylen, mittel-dichtes Polyäthylen, hoch-dichtes Polyäthylen, Polypropylen, einem Äthylen/Propylen-Copolymeren, einem Äthylen/Vinylacetat-Copolymeren, einem Äthylen/Acrylsäure-Copolymeren, fluoriertem Polyäthylen, chloriertem Polyäthylen, chlorsulfoniertem Polyäthylen, sulfoniertem Polyäthylen, mit Ozon oxidiertem Polyäthylen, Styrol-gepfropftem Polyäthylen, Acrylsäure-gepfropftem Polyäthylen, Acrylnitril-gepfropftem Polyäthylen und Acrylamid-gepfropftem Polyäthylen.
5. Masse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das olefinische Harz ein niedrig-dichtes Polyäthylen, ein mittel-dichtes Polyäthylen oder ein Äthylen/Vinylacetat-Copolymeres ist.
6. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das feste Pulver (a) bis zu 150 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des olefinischen Harzes, eines Farbstoffs und/oder eines Füllstoffs enthält.
7. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das feste Pulver (a) einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von nicht über 105 Mikron aufweist.
8. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxyharz ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 2900 besitzt.

9. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxyharz ein Epoxyäquivalent im Bereich von 450 bis 2100 besitzt.
10. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxyharz ausgewählt wird aus der Gruppe Epoxyharze vom Polyphenol/Epihalogenhydrin-Kondensattyp, Epoxyharze vom Phenol/Formaldehyd-Kondensattyp und Epoxyharze vom polymerisierten Fettsäure-Typ.
11. Masse nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxyharz ein Epoxyharz vom Polyphenol/Epihalogenhydrin-Kondensattyp ist.
12. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das filmbildende Harzmaterial (b) ein Härtungsmittel für das Epoxyharz enthält.
13. Masse nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das filmbildende Harzmaterial in Form eines festen Pulvers vorliegt, welches durch das flüssige Medium (c) benetzt wird, welches jedoch durch das flüssige Medium (c) nicht gequollen und aufgelöst wird.
14. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich das Epoxyharz im wesentlichen in dem flüssigen Medium (c) löst.
15. Masse nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Medium eine organische Flüssigkeit mit niedriger Polarität oder keiner Polarität, insbesondere ein Kohlenwasserstoff, ist.
16. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Medium (c) ein Gemisch aus einer inerten orga-

nischen Flüssigkeit mit niedriger Polarität oder keiner Polarität und einer inerten polaren organischen Flüssigkeit ist, die im wesentlichen das Epoxyharz lösen kann.

17. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von festem Pulver (a) zu filmbildendem Harzmaterial (b) 15:85 bis 85:15 beträgt.

18. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an flüssigem Medium (c) 80 bis 300 Gew.Teile/100 Gew.Teile des Gemisches aus festem Pulver (a) und filmbildendem Harzmaterial (b) beträgt.

19. Verfahren zur Herstellung eines vielschichtigen Filmüberzugs auf der Oberfläche eines Metallsubstrats gemäß einem einstufigen Beschichtungs-Einbrennverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Überzugsmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 17 auf die Oberfläche des Metallsubstrats aufbringt und den Überzug bei einer Temperatur von etwa 100 bis etwa 250°C einbrennt.

20. Metallgegenstand, dadurch gekennzeichnet, daß er einen vielschichtigen Überzugsfilm enthält, der nach dem Verfahren von Anspruch 19 erzeugt worden ist.

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft eine Überzugsmasse oder -zusammensetzung, mit der man einen vielschichtigen Film herstellen kann. Die Erfindung betrifft insbesondere eine aufschlammungsartige Überzugsmasse, die ein Gemisch aus einem festen Pulver aus einem olefinischen Harz und einem festen Pulver aus einem Epoxyharz und ein flüchtiges organisches flüssiges Medium enthält. Die Masse ergibt bei einem einzigen Beschichtungsverfahren einen vielschichtigen, aufgetragenen Film aus einer oberen Schicht aus dem olefinischen Harz und einer unteren Schicht aus dem Epoxyharz.

Wasserversorgungs- und Bewässerungsleitungen und -rohre, Wassertanks usw., die in Fabriken, Geschäftsgebäuden usw. verwendet werden, besitzen auf ihren Innenoberflächen zur Korrosionsverhinderung Antikorrosionsüberzüge. Es ist erforderlich, daß diese Antikorrosionsüberzüge glatt und chemisch inert sind, damit eine Verschlechterung in der Wasserqualität, bedingt durch Auflösen der löslichen Komponenten, wenn sie in Kontakt mit Leitungswasser sind, verhindert wird oder daß eine Verstopfung, bedingt durch das Ankleben oder die Ansammlung von Schmutz usw. verhindert wird, wenn sie mit Abwasser in Berührung sind. Beschichtungsmittel, die polare Polymere, wie Epoxyharze oder Polyester, als Träger enthalten, besitzen überlegene Antirosteigenschaften und eine gute Adhäsion gegenüber Metalloberflächen, die die Wasserleitungs- und Bewässerungsleitungen, Wassertanks usw. darstellen. Wegen der hohen Polarität besitzen diese Polymere jedoch eine große Affinität gegenüber Wasser und organischen Materialien. Dies bringt den Nachteil mit sich, daß das Harz von dem überzogenen Film in das Wasser diffundiert, das Wasser verunreinigt oder daß Schmutz von dem Wasser an den Innenoberflächen der Leitungen, Rohre oder Tanks klebenbleibt. Diese Überzugsmittel finden somit keine praktische Anwendung.

Man hat in der Vergangenheit angenommen, daß Polyolefine als Überzugsmittel am geeignetsten sind, da sie chemisch inert sind, mit niedrigen Kosten herstellbar sind und glatte, aufgetragene Filme ergeben. Zum Beschichten von Wasserzufuhr- und Bewässerungsleitungen und -rohren und Wassertanks mit Polyolefinen wurden verschiedene Verfahren vorgeschlagen.

Polyolefine allein können jedoch keinen guten aufgetragenen Film auf einer Metalloberfläche ergeben, da ihre Adhäsion, wie gut bekannt ist, gegenüber der Metalloberfläche sehr schlecht ist. Man hat daher vorgeschlagen, modifizierte Polyolefine zu verwenden, die man erhält, indem man polare funktionelle Gruppen, wie eine Hydroxyl- oder Carboxylgruppe, in die Polyolefinmoleküle einführt. Diese modifizierten Polyolefine sind jedoch hinsichtlich der Klebefestigkeit und der Korrosionsbeständigkeit nicht vollständig zufriedenstellend.

Unter diesen Umständen hat man in der Vergangenheit ein Verfahren zum Beschichten der Innenoberflächen von Wasserleitungen- und Bewässerungsleitungen und -rohren, Wassertanks usw. als bestes angesehen, bei dem ein Grundieranstrich aus einem Polymeren mit guter Klebefähigkeit und Korrosionsbeständigkeit, wie einem Epoxyharz, auf die Innenoberflächen solcher Leitungen, Rohre oder Tanks aufgetragen wird, der aufgetragene Film durch Erwärmen gehärtet wird und wobei dann ein Polyolefin, insbesondere die zuvor erwähnten modifizierten Polyolefine mit polaren funktionellen Gruppen, aufgetragen werden. Dieser Film wird auf die Oberfläche der Grundierschicht aufgetragen, und hinsichtlich der Adhäsion an der Oberfläche der Grundierschicht gibt es kaum Probleme. Das Erfordernis, zwei Überzüge aufzutragen, bringt jedoch verfahrenstechnische Schwierigkeiten mit sich und ist wirtschaftlich nachteilig. Die Adhäsion zwischen

030037/0866

ORIGINAL INSPECTED

den beiden nach diesem Verfahren aufgetragenen Film n ist außerdem ungenügend. Es besteht daher ein starker Bedarf nach Überzugsmaterialien und/oder einem Überzugsverfahren, die die oben erwähnten Eigenschaften gleichzeitig erfüllen und wobei nur ein einziges Beschichtungsverfahren erforderlich ist.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Beschichtungsmasse, Überzugsmasse oder -zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, (diese Ausdrücke werden in der vorliegenden Anmeldung synonym verwendet), mit der man nur eine einzige Beschichtung und ein einziges Einbrennverfahren durchführen muß, wobei ein mehrschichtiger, aufgetragener Film erhalten wird, der einmal eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweist, die dem Epoxyharz zuzuordnen ist, und der überlegene Wasserbeständigkeit und Beständigkeit gegenüber einer Wasserverschmutzung aufweist, die dem olefinischen Harz zuzuordnen sind. Zwischen den Schichten soll weiterhin eine sehr gute Delaminierungsfestigkeit vorhanden sein.

Erfindungsgemäß soll weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines vielschichtigen, aufgetragenen Films zur Verfügung gestellt werden, wobei nur ein einziges Beschichtungsverfahren und ein einziges Einbrennverfahren erforderlich sind und wobei der aufgetragene Film aus einer Schicht aus Epoxyharz und einer Schicht aus olefinischem Harz bestehen soll und eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen soll, die dem Epoxyharz zuzuschreiben ist. Er soll weiterhin eine überlegene Wasserbeständigkeit und überlegene Beständigkeit gegenüber Wasserverschmutzung besitzen, die dem olefinischen Harz zuzuschreiben sind. Schließlich soll die Delaminierungsfestigkeit zwischen den Schichten sehr hoch sein.

030037/0866



Gegenstand der Erfindung ist eine Überzugsmasse, mit der man einen vielschichtigen, aufgetragenen Film herstellen kann, wobei die Masse dadurch gekennzeichnet ist, daß sie enthält:

(a) ein festes Pulver aus einem olefinischen Harz, das mindestens 76 Gew.% Struktureinheiten aufweist, die sich von einem Olefin ableiten, und einen Schmelzindex von 0,3 bis 120 g/10 min besitzt [das im folgenden als "festes Pulver (a)" bezeichnet wird],

(b) ein filmbildendes Harzmaterial, das ein Epoxyharz mit einem zahlendurchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 300 bis etwa 4000 und einem Epoxyäquivalent von 100 bis 3300 enthält [das im folgenden als "Harzmaterial (b)" bezeichnet wird], und

(c) ein flüchtiges, organisches, flüssiges Medium, das das feste Pulver (a) benetzen kann, aber im wesentlichen nicht in der Lage ist, das feste Pulver (a) zu quellen und zu lösen [das im folgenden als "flüssiges Medium (c)" bezeichnet wird].

Unter Ausnutzung der thermodynamischen Zwischenwirkung zwischen dem olefinischen Harz und dem Epoxyharz und der Oberfläche des zu beschichtenden Substrats und diesen Harzen, wird ein aufgetragener Film aus zwei Schichten aus den zwei unterschiedlichen Harzen aus der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung bei einem Beschichtungsvorgang erhalten. Wird die erfindungsgemäße Überzugsmasse auf die Oberfläche eines Metallsubstrats aufgetragen, trennen sich das olefinische Harz und das Epoxyharz eindeutig als Oberflächenschicht und als Unterschicht und ergeben den gleichen Zustand, den man erhält, wenn man das Epoxyharz und das olefinische Harz gemäß zwei Vorgängen getrennt aufträgt. Durch ein einziges Beschichtungs- und Einbrennverfahren kann man leicht einen mehrschichtigen, aufgetragenen Film erhalten, bei dem die Oberfläche aus olefinischem

Harz fest an der Unterschicht aus Epoxyharz klebt.

Der so gebildete, vielschichtige, aufgetragene Film zeigt gleichzeitig eine hohe Korrosionsbeständigkeit und eine starke Adhäsion an der Substratoberfläche, die der gehärteten Epoxyharzschicht zuzuordnen sind, und er weist außerdem eine hohe Wasserbeständigkeit und hohe Wasserverunreinigungsbeständigkeit auf, die der Oberflächenschicht aus Olefinharz zuzuordnen sind, wobei die Oberflächenschicht glatt und chemisch inert ist. Die erfindungsgemäße Überzugsmasse ist somit zum Beschichten der Innenseiten verschiedener Metallsubstrate, insbesondere Wasserleitungen und Bewässerungsleitungen und -rohren sowie Wassertanks, geeignet. Ein solches Beschichten verhindert eine Korrosion der Metallsubstrate. Bei Wasserleitungen und Bewässerungsrohren und Wassertanks wird verhindert, daß sich die Bestandteile des aufgetragenen Films im Stadtwasser und im Abwasser während des Durchgangs oder der Lagerung oder in den Wasserleitungen und Bewässerungsrohren oder Wassertanks lösen. Das Abscheiden von Abwasserschlämme auf solchen Rohren und Leitungen kann ebenfalls wirksam verhindert werden.

Die erfindungsgemäße Überzugsmasse wird im folgenden näher erläutert.

#### Festes Pulver (a)

Das olefinische Harz in dem festen Pulver (a) umfaßt Homopolymere von Olefinen, Copolymere von mindestens zwei Olefinen miteinander, Copolymere von mindestens einem Olefin mit mindestens einem copolymerisierbaren Vinylmonomeren, modifizierte Produkte dieser Homopolymeren oder Copolymeren und Gemische bzw. Verschnitte dieser Produkte. Die Olefine umfassen nicht nur solche, die nur eine äthylenische Doppelbindung (Monoolefine) enthalten, sondern auch solche, die zwei oder mehr äthylenische Doppelbindungen (Dioline etc.)

enthalten, und spezifische Beispiele sind Äthylen, Propylen, Buten, Isobutylen, Penten, Butadien und Isopren.

Beispiele anderer, mit Olefinen copolymerisierbarer Vinylmonomere sind aromatische Vinylverbindungen, wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Vinyltoluol; Vinylester organischer Säuren, wie Vinylpropionat; ungesättigte Carbonsäuren und ihre Anhydride oder Ester, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylacrylat, Äthylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Äthylhexylmethacrylat, Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid; und Allylvinyläther, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid. Die Struktureinheiten, die sich von solchen anderen Vinylmonomeren ableiten, sind in dem olefinischen Polymer in einer Gesamtmenge bis zu 24% enthalten. Mit anderen Worten ist es wichtig, daß die Olefineinheiten in einer Menge von mindestens 76 Gew.%, bevorzugt mindestens 85 Gew.%, mehr bevorzugt mindestens 90 Gew.%, in dem Polymer vorhanden sind. Wenn die Menge an Olefineinheit unter 76 Gew.% liegt, wird die Bildung eines mehrschichtigen, aufgetragenen Films aus der entstehenden Überzugsmasse erschwert.

Beispiele von modifizierten Produkten olefinischer Polymere oder Copolymere sind Pfropfcopolymere von diesen mit Styrol, Acrylsäure, Acrylnitril, Acrylamid usw.; ihre chlor-sulfonierten Produkte; ihre halogenierten Produkte; ihre oxidierten Produkte; und ihre sulfonierten Produkte. Es ist weiterhin wichtig, daß Einheiten, die sich von einem modifizierten Olefinharz ableiten, in einer Menge von mindestens 76 Gew.%, bevorzugt mindestens 85 Gew.%, mehr bevorzugt mindestens 90 Gew.%, in dem festen Pulver (a) vorhanden sind, damit mit Sicherheit eine vielschichtige, aufgetragene Schicht erhalten wird.

Typische Beispiele olefinischer Harze, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind niedrig-dichtes, mittel-dichtes oder hoch-dichtes Polyäthylen, Polypropylen, ein Äthylen/Propylen-Copolymer, ein Äthylen/Vinylacetat-Copolymer, ein Äthylen/Acrylsäure-Copolymer, fluoriertes Polyäthylen, chloriertes Polyäthylen, chlor-sulfoniertes Polyäthylen, sulfoniertes Polyäthylen, mit Ozon oxidiertes Polyäthylen, Styrol-gepfropftes Polyäthylen, Acrylsäure-gepfropftes Polyäthylen, Acrylnitril-gepfropftes Polyäthylen und Acrylamid-gepfropftes Polyäthylen. Niedrig-dichtes oder mittel-dichtes Polyäthylen und Äthylen/Vinylacetat-Copolymere sind bevorzugt. Für das Molekulargewicht des olefinischen Harzes gibt es keine besonderen Beschränkungen, solange es Filmbildungseigenschaften aufweist. Im allgemeinen sollte das olefinische Harz bevorzugt ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht von mindestens etwa 5000, bevorzugt mindestens etwa 20 000, aufweisen.

Diese olefinischen Harze können entweder allein oder als Gemische aus zwei oder mehreren verwendet werden. Beispielsweise kann man die Oberflächenhärte oder Flexibilität des entstehenden, aufgetragenen Films kontrollieren, wenn man niedrig-dichtes Polyäthylen und hoch-dichtes Polyäthylen zusammen verwendet. Die Bildung getrennter Schichten in dem vielschichtigen Film kann äquilibriert werden und die Delaminierungsfestigkeit zwischen den Schichten kann gut eingestellt werden, wenn man gleichzeitig Polyäthylen und modifiziertes Polyäthylen mit einer polaren funktionellen Gruppe verwendet.

Wird ein solches Gemisch verwendet, so kann es mindestens 76 Gew.%, bevorzugt mindestens 85 Gew.%, mehr bevorzugt mindestens 90 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, olefinische Einheiten enthalten.

Es ist wichtig, daß das bei der vorliegenden Erfindung verwendete olefinische Harz einen Schmelzindex von 0,3 bis 120 g/min, bevorzugt 1,5 bis 80 g/10 min, mehr bevorzugt 4 bis 70 g/10 min, aufweist. Wenn der Schmelzindex des olefinischen Harzes unter 0,3 g/10 min liegt, reicht die Schmelzfließfähigkeit des aufgetragenen Films zum Zeitpunkt des Beschichtens der Überzugsmasse und des Einbrennens nach dem Trocknen nicht aus, und es ist schwierig, einen glatten, aufgetragenen Film herzustellen. Wenn andererseits der Schmelzflußindex des olefinischen Harzes 120 g/10 min überschreitet, ist die Schmelzfließfähigkeit der Überzugsmasse extrem hoch, und es ist schwierig, mit Sicherheit einen vielschichtigen, aufgetragenen Film zu erzeugen.

Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete feste Pulver (a) kann im wesentlichen nur aus dem zuvor erwähnten olefinischen Harz bestehen. Die Pulverisierung des olefinischen Harzes kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, z.B. gemäß einem Verfahren, bei dem man eine Lösung des olefinischen Harzes in einem Nicht-Lösungsmittel für das Harz einbringt, oder einem Verfahren, bei dem man das Harz bei extrem niedrigen Temperaturen mechanisch pulverisiert.

Das feste Pulver (a) kann Zusatzstoffe, wie Farbstoffe (z.B. Titanoxid, Ruß, Eisenoxid, Aluminiumpulver, Phthalocyaninblau) oder Füllstoffe (z.B. Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Talk, Ton), zusätzlich zu dem olefinischen Harz enthalten. Diese Zusatzstoffe können in dem olefinischen Harz vor der Pulverisierung eingeknetet und dispergiert werden, wodurch das feste Pulver (a) gefärbt oder gefüllt werden kann oder seine mechanischen Eigenschaften verbessert werden können. Die Menge solcher Zusatzstoffe ist nicht kritisch. Im allgemeinen werden sie jedoch bevorzugt bis zu 150 Gew.%, bevorzugt bis zu 120 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des olefinischen Harzes, eingesetzt. Gegebenen-

falls können geringe Mengen an Flußkontrollmitteln, thixotropen Mitteln usw., die normalerweise verwendet werden, in das feste Pulver (a) eingearbeitet werden.

Die Teilchengröße des festen Pulvers (a) ist nicht stark beschränkt und kann innerhalb eines großen Bereichs, abhängig von der Art des in dem festen Pulver (a) verwendeten Harzes usw., variiert werden. Da eine zu große Teilchengröße dazu führen kann, daß man keinen dünnen und glatten aufgetragenen Film erhält, ist es bevorzugt, daß das feste Pulver (a) einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von im allgemeinen nicht mehr als  $105\text{ }\mu\text{m}$ , bevorzugt nicht mehr als  $74\text{ }\mu\text{m}$ , mehr bevorzugt nicht mehr als  $44\text{ }\mu\text{m}$ , aufweist.

#### Harzmaterial (b)

Das in dem Harzmaterial (b) verwendete Epoxyharz ist bevorzugt ein Epoxyharz, das bei gewöhnlichen Temperaturen fest oder flüssig ist und ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht von etwa 300 bis etwa 4000, bevorzugt etwa 500 bis etwa 3500, mehr bevorzugt etwa 900 bis etwa 2900, und ein Epoxyäquivalent von 100 bis 3300, bevorzugt 450 bis 2400, mehr bevorzugt 500 bis 2100, aufweist.

Der Ausdruck "Epoxyäquivalent" eines Epoxyharzes, wie er in der vorliegenden Anmeldung und in den Ansprüchen verwendet wird, bedeutet die Gramm an Epoxyharz, die 1 g-Äquiv. Epoxid enthalten.

Wenn das zahlendurchschnittliche Molekulargewicht des Epoxyharzes unter etwa 300 liegt, nimmt die Kohäsionskraft zwischen den Epoxyharzmolekülen stark ab, und es ist schwierig, einen guten, vielschichtigen, aufgetragenen Film herzustellen. Wenn es andererseits etwa 4000 übersteigt, ist die Fließfähigkeit des geschmolzenen, aufgetragenen Films

ungenügend, so daß es schwierig ist, einen glatten, aufgetragenen Film herzustellen. Wenn das Epoxyäquivalent des verwendeten Epoxyharzes unter 100 liegt, wird die Vernetzungsdichte des gehärteten Films extrem hoch, und die Adhäsion zwischen dem aufgetragenen Film und dem Substrat wird entsprechend verringert, bedingt durch eine innere Kohäsionskraft. Wenn es andererseits 3300 überschreitet, wird die Vernetzungsdichte extrem niedrig, und der entstehende, aufgetragene Film besitzt eine ungenügende Wasserbeständigkeit.

Das Epoxyharz kann im wesentlichen in dem flüssigen Medium (c) unlöslich oder löslich sein. Wird ein in dem flüssigen Medium (c) unlösliches Epoxyharz verwendet, kann es in Form eines festen Pulvers in die Überzugsmasse eingeführt werden.

Epoxyharze, die bei der vorliegenden Erfindung wegen der mechanischen Eigenschaften und der Korrosionsbeständigkeit des entstehenden, gehärteten, aufgetragenen Films, der Adhäsion an dem Substratmaterial usw. bevorzugt verwendet werden können, umfassen z.B. Epoxyharze des mehrwertigen Phenol(Bisphenol)/Epihalogenhydrin-Kondensattyps, Epoxyharze des Phenol/Formaldehyd-Kondensattyps und Epoxyharze des polymerisierten Fettsäuretyps. Beispiele von Epoxyharzen des mehrwertigen Phenol/Epihalogenhydrin-Kondensattyps sind Kondensationsprodukte zwischen Bisphenol A, Bisphenol F oder halogeniertem Bisphenol A und Epichlorhydrin (z.B. Epikote 836, Epikote 1001, Epikote 1002, Epikote 1004, Epikote 1007, Epikote 1009, Produkte der Shell Chemical Co.). Beispiele von Epoxyharzen des Phenol/Formaldehyd-Kondensattyps sind Glycidyläther von Novolak-epoxyharzen (z.B. Epikote 152, ein Produkt der Shell Chemical Co.). Als Epoxyharz vom polymerisierten Fettsäure-Typ kann ein Epoxyharz vom dimeren Säure typ (z.B. Epikot

872, in Produkt d r Sh 11 Chemical C .) verwendet werden. Epoxyharze vom mehrwertigen Phenol/Epihalogenhydrin-Kondensattyp sind besonders für die Verwendung bei der vorliegenden Erfindung geeignet. Diese Epoxyharze können entweder allein oder als Gemisch aus zwei oder mehreren eingesetzt werden.

Wie zuvor angegeben, kann das Epoxyharz in dem flüssigen Medium (c) löslich oder unlöslich sein. Wird ein lösliches Epoxyharz verwendet, so kann man die Viskosität der entstehenden Überzugsmasse leicht kontrollieren. Da die Epoxyharzkomponente in der Überzugsmasse in Form einer Lösung auf die Oberfläche des Substrats aufgetragen wird, ist ihre Fähigkeit, die Substratoberfläche zu benetzen, sehr gut. Man kann so einen vielschichtigen, aufgetragenen Film mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit und verbesserter Klebrigkeit herstellen, und die Dicke des entstehenden, beschichteten Films kann verringert werden.

Das Epoxyharz wird zusammen mit einem Härtungsmittel für seine Härtung verwendet. Das Härtungsmittel kann zuvor in die erfindungsgemäße Überzugsmasse eingearbeitet werden. Oder es kann direkt vor der Anwendung der erfindungsgemäßen Überzugsmasse zugesetzt werden. Epoxyhärtungsmittel, die zweckdienlich in die erfindungsgemäße Überzugsmasse vorab eingearbeitet werden, sind solche, die im wesentlichen mit dem Epoxyharz bei der Herstellung und dem Lagern der erfindungsgemäßen Überzugsmasse nicht reagieren, die jedoch schnell mit dem Epoxyharz bei den Bedingungen reagieren, die zum Brennen des beschichteten Films verwendet werden. Härtungsmittel, die in die Überzugsmasse direkt vor dem Auftragen eingearbeitet werden können, sind solche, die das Epoxyharz nicht vollständig vor dem Einbrennen härten, die aber schnell mit ihm während des Mischens und/oder Beschichtens reagieren.



Beispiele von Härtungsmitteln, die bei der vorliegenden Erfindung geeigneterweise verwendet werden können, sind Polycarbonsäuren und ihre Anhydride, wie Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Trimellitsäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Ictaconsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Pyromellitsäureanhydrid; Carboxamide, wie ein Addukt einer dimeren Säure und Triäthylentetramin; methylolierte Melamine, wie methylveräthertes Hexamethylolmelamin; maskierte Isocyanate, wie  $\epsilon$ -Caprolactam-maskiertes Isophorondiisocyanat; Dicyandiamid und seine substituierten Produkte, wie 2,6-Xylenylbiguanid; Carbonsäure-dihydrazide, wie Adipinsäuredihydrazid; und Imidazolin oder Imidazol oder ihre Salze. Von diesen sind die Dicyandiamine, die Carbonsäuredihydrazide und die Imidazolinsalze besonders bevorzugt. Diese Härtungsmittel kann man entweder allein oder als Gemisch aus zwei oder mehreren verwenden.

Wird ein Epoxyharz verwendet, das im wesentlichen in dem flüssigen Medium (c) unlöslich ist, ist es bevorzugt, das Epoxyharz und ein Härtungsmittel dafür zu einem festen Pulver zu verformen und dann das feste Pulver in dem flüssigen Medium zu dispergieren. Das Epoxyharz enthaltende, feste Pulver wird durch das flüssige Medium (c) benetzt, es wird jedoch nicht durch das flüssige Medium (c) angequollen oder gelöst.

Das feste, das Epoxyharz enthaltende Pulver kann nach den gleichen Verfahren hergestellt werden, wie sie für die Herstellung üblicher Epoxyharzbeschichtungspulver üblich sind, z.B. nach einem Hochtemperaturwalzen- oder Extruderverfahren und nach einem üblichen Pulverisierungs- und Klassifizierungsverfahren oder durch ein Lösungsmittelersatzverfahren.

Der Teilchendurchmesser  $r$  des festen Pulvers (b) liegt bevorzugt, wie im Falle des festen Pulvers (a), nicht über  $105\text{ }\mu\text{m}$ , bevorzugt nicht über  $74\text{ }\mu\text{m}$ , mehr bevorzugt nicht über  $44\text{ }\mu\text{m}$ .

Ist das Epoxyharz in dem flüssigen Medium (c) löslich, ist es bevorzugt, ein Härtungsmittel zu verwenden, das in dem flüssigen Medium (c) löslich ist.

Der Anteil an Härtungsmittel, bezogen auf das Epoxyharz, kann innerhalb eines großen Bereichs variiert werden, abhängig von der Art des verwendeten Epoxyharzes und/oder des Härtungsmittels. Im Hinblick auf die im aufgetragenen Film erforderlichen mechanischen Eigenschaften, die Wasserbeständigkeit und die Korrosionsbeständigkeit beträgt eine geeignete Menge an Härtungsmittel im allgemeinen mindestens 0,6 Äquiv., bevorzugt 0,6 bis 1,3 Äquiv., mehr bevorzugt 0,8 bis 1,2 Äquiv., pro Epoxygruppe in dem zu härtenden Epoxyharz.

Gegebenenfalls können andere Zusatzstoffe, wie Farbstoffe, Füllstoffe und Fluß- bzw. Fließkontrollmittel in das Epoxyharz eingearbeitet werden. Ist das Epoxyharz in dem flüssigen Medium (c) unlöslich, so werden diese Zusatzstoffe bevorzugt mit dem das Epoxyharz enthaltenden, festen Pulver vermischt. Wenn andererseits das Epoxyharz in dem flüssigen Medium (c) löslich ist, ist es bevorzugt, die Zusatzstoffe in das flüssige Medium einzuarbeiten, in dem das Epoxyharz gelöst ist. Die Menge an solchen Zusatzstoffen beträgt nicht mehr als 150 Gew.%, bevorzugt nicht mehr als 120 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an Epoxyharz und Härtungsmittel.

#### Flüssiges Medium (c)

Das in der erfindungsgemäßen Überzugsmasse verwendete flüssige Medium (c) ist ein flüchtiges, organisches, flüssiges

Medium, das das feste Pulver (a) benetzen kann, aber das feste Pulver (a) nicht wesentlich quillt oder auflöst. Flüssige Medien, die eine gute Benetzbarkeit gegenüber der Oberfläche des olefinischen, festen Harzes zeigen, umfassen Flüssigkeiten mit niedriger Polarität oder keiner Polarität, entsprechend der niedrigen Polarität oder Nicht-Polarität der Oberfläche des olefinischen Harzes. Vom Standpunkt der Oberflächenchemie ist es bevorzugt, daß diese Flüssigkeiten eine niedrigere Oberflächenenergie als die Oberflächenenergie (im allgemeinen 31 bis 36 mN/m) der Oberfläche der festen Olefinharze aufweisen.

Der Ausdruck "im wesentlichen unfähig, das feste Pulver (a) zu quellen oder aufzulösen", wie er in der vorliegenden Anmeldung und in den Ansprüchen verwendet wird, bedeutet, daß das flüssige Medium die Eigenschaft besitzt, einen Zustand, beobachtet unter einem optischen Mikroskop, zu erzeugen, bei dem die Teilchen des festen Pulvers (a) nicht agglomerieren noch eine Deformation, bedingt durch Schmelzen oder Quellen, erleiden. Dieser Zustand bezieht sich spezifisch auf einen aufgetragenen Film, den man erhält, wenn man 5 g des festen Pulvers (a) in 50 g des flüssigen Mediums dispergiert, die Dispersion 7 Tage bei Zimmertemperatur stehenläßt und dann die Dispersion einheitlich auf eine Platte mit einem 200  $\mu$ m-Applikator anwendet.

Geeignete flüssige Medien mit niedriger Polarität oder Nicht-Polarität sind beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Alkane mit 5 bis 16 Kohlenstoffatomen, z.B. n-Pentan, n-Hexan, Isohexan, n-Heptan, n-Octan, Isooctan, n-Decan, n-Dodecan, n-Hexadecan und 2,2-Dimethylbutan; Alkene mit 5 bis 16 Kohlenstoffatomen, z.B. 1-Penten, 1-Hexen; 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen und 1-Hexadecen; alicyclische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dimethylcyclohexan, Äthylcyclohexan und Methylisooamyl-

cyclohexan; aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Äthylbenzol und Nonylbenzol; und Gemische dieser Kohlenwasserstoffe, z.B. Petroläther, Petroleumbenzin, Motorenbenzin, Kerosin, Petroleumsprit und Petroleumnaphtha.

Hinsichtlich der Eigenschaften dieser flüssigen Medien mit niedriger Polarität oder Nicht-Polarität und vom thermodynamischen Standpunkt aus lösen sie Epoxyharze nur schwierig. Diese flüssigen Medien können daher zur Herstellung der Überzugsmasse des Typs verwendet werden, in dem sowohl das feste Pulver (a) als auch das Epoxyharz enthaltende, feste Pulver (b) ohne wesentliches Auflösen dispergiert sind.

Lösungsmittel, die geeigneterweise Epoxyharze lösen, sind im allgemeinen hochpolare flüssige Medien. Solche hochpolaren flüssigen Medien umfassen z. B. Ester, wie Methylacetat, Äthylacetat, Isopropylacetat und n-Butylacetat; Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon; Äther, wie Methylcellosolve (Äthylenglykol-monomethyläther), Äthylcellosolve (Äthylenglykol-monoäthyläther), Butylcellosolve (Äthylenglykol-monobutyläther) und Cellosolveacetat (Äthylenglykol-monoäthylätheracetat); und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlen. Sie werden entweder allein oder als Gemisch aus zwei oder mehreren verwendet.

Viele dieser Lösungsmittel für die Epoxyharze quellen das feste Pulver (a) nicht wesentlich an oder lösen es auf. Dementsprechend können solche hochpolaren Lösungsmittel, die eine gute Fähigkeit aufweisen, das feste Pulver (a) zu benetzen, allein als flüssiges Medium (c) verwendet werden. Im allgemeinen werden jedoch die zuvor erwähnten hochpolaren Lösungsmittel als flüssiges Medium (c) im Gemisch

mit den obigen flüssigen Medien mit niedriger Polarität oder Nicht-Polarität verwendet.

Alkohole besitzen eine Polarität, aber eine niedrige Oberflächenenergie. Sie besitzen eine gute Fähigkeit, das feste Pulver (a) zu benetzen, lösen das Epoxyharz jedoch nicht wesentlich. Alkohole können daher als flüssiges Medium (c) für die erfindungsgemäße Überzugsmasse verwendet werden, in denen das Epoxyharz ohne Auflösen verwendet wird. Wird das Epoxyharz in aufgelöstem Zustand verwendet, können diese Alkohole als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Beispiele solcher Alkohole sind Äthylalkohol, Isopropylalkohol, n-Butylalkohol, n-Amylalkohol, Cyclohexanol und Diacetonalkohol.

Cellosolveacetat und Cyclohexanon können als Beispiele für ein einziges flüssiges Medium erwähnt werden, das eine gute Fähigkeit besitzt, das feste Pulver (a) zu benetzen, das aber das feste Pulver (a) nicht wesentlich quillt oder auflöst und das Epoxyharz nicht wesentlich auflöst.

Geeignete flüssige Medien (c) für die erfindungsgemäße Überzugsmasse können variieren, abhängig von den Arten des verwendeten olefinischen Harzes und des Epoxyharzes und ob das Epoxyharz in aufgelöstem Zustand verwendet wird. Bei der vorliegenden Erfindung ist es jedoch empfehlenswert, die folgenden Kriterien für die Auswahl zu verwenden.

Flüssige Medien (c), die im wesentlichen das Epoxyharz nicht quellen und lösen - Ein geeignetes flüssiges Medium (c) enthält in diesem Fall mindestens 70 Gew.%, bevorzugt mindestens 80 Gew.%, bezogen auf die gesamten flüssigen Medien, eines aliphatischen oder alicyclischen Kohlenwasserstoffs des oben aufgeführten Typs. Es wurde gefunden, daß die Verwendung dieser flüssigen Medien

die Bildung ein s vi lschichtig n, aufgetragenen Films weiter begünstigt. Ein solches flüssiges Medium kann weiter bis zu 10 Gew.%, bevorzugt bis zu 5 Gew.%, eines polaren Lösungsmittels, wie Ester, Ketone, Alkohole, Glykoläther, halogenierte Kohlenwasserstoffe oder heterocyclische Verbindungen, enthalten. Dies bewirkt, daß die Viskosität der entstehenden Überzugsmasse leicht zu kontrollieren ist.

Flüssige Medien (c), die im wesentlichen das Epoxyharz quellen und auflösen - Es ist bevorzugt, mindestens eines der zuvor erwähnten flüssigen Medien mit niedriger Polarität oder Nicht-Polarität und mindestens eines der zuvor erwähnten hochpolaren flüssigen Medien zu vermischen und solche auszuwählen, die die folgenden Standarderfordernisse (1) und (2) erfüllen.

(1) Eine Agglomeration der Teilchen des festen Pulvers (a) sollte nicht nachgewiesen werden, wenn man mit einem optischen Mikroskop einen aufgetragenen Film beobachtet, der erhalten wird, indem man 5 g des festen Pulvers (a) in 50 g des flüssigen Mediums (c) dispergiert, die Dispersion 7 Tage bei Zimmertemperatur stehenläßt und die Dispersion auf eine Glasplatte mit einem 200  $\mu$ m Applikator aufträgt.

(2) Das nicht-ungelöste Epoxyharz sollte nicht nachgewiesen werden, wenn man mit einem optischen Mikroskop einen aufgetragenen Film beobachtet, der erhalten wird, indem man 10 g des Epoxyharzes in 50 g des flüssigen Mediums (c) auflöst, die Lösung 7 Tage bei Zimmertemperatur stehenläßt und die Lösung auf eine Glasplatte mit einem 200  $\mu$ m Applikator aufträgt.

Weiterhin sollte das flüssige Medium (c) flüchtig sein, und im allgemeinen ist es bevorzugt, daß es einen Siedepunkt von 33 bis 210°C aufweist.

### Herstellung der Überzugsmasse

Die erfindungsgemäße Überzugsmasse kann hergestellt werden, indem man das feste Pulver (a) und das Harzmaterial (b) in dem flüssigen Medium (c) dispergiert und/oder auflöst. Das Dispergieren oder Auflösen kann nach an sich bekannten Verfahren, z.B. unter Verwendung einer Homogenisiervorrichtung, durchgeführt werden. Im allgemeinen werden eine Art von festem Pulver (a) und eine Art von Harzmaterial (b) verwendet. Gegebenenfalls können zwei oder mehrere Arten von festem Pulver (a) und/oder Harzmaterial (b) verwendet werden.

Das Verhältnis von festem Pulver (a) zu dem Harzpulver (b) ist nicht kritisch und kann innerhalb eines großen Bereichs variieren. Bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis von festem Pulver (a) zu Harzmaterial (b) 15:85 bis 85:15, bevorzugt 30:70 bis 70:30.

Der Anteil an festem Pulver (a) und Harzmaterial (b), relativ zu dem flüssigen Medium (c) ist nicht kritisch. Er kann stark variiert werden, wobei man die Verwendbarkeit der Überzugsmasse zum Zeitpunkt des Beschichtens in Betracht zieht. Im allgemeinen ist es bevorzugt, das flüssige Medium (c) in einer Menge von 50 bis 300 Gew.Teilen, bevorzugt 80 bis 200 Gew.Teilen, mehr bevorzugt 100 bis 180 Gew.Teilen, pro 100 Gew.Teile des festen Pulvers (a) und des Harzmaterials (b) kombiniert zu verwenden. Zur Verbesserung der Verwendbarkeit beim Beschichten der erfindungsgemäßen Überzugsmasse kann eine Harzkomponente, die in dem flüssigen Medium (c) löslich ist, ebenfalls zugegeben werden. Beispiele solcher Harzkomponenten sind Polyvinylacetat; und Äthylen/Vinylacetat-Copolymere, Äthylen/Acrylsäure-Copolymere, sulfoniertes Polyäthylen, Acrylsäure-gepfropftes Polyäthylen und Acrylamid-gepfropftes Polyäthylen, die alle einen Äthylengehalt nicht über 70 Gew.% aufweisen.

Der Anteil an Harzkomponente b trägt nicht mehr als 5 Gew.%, bevorzugt nicht mehr als 3 Gew.%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Überzugsmasse. Gegebenenfalls kann man in die erfindungsgemäße Überzugsmasse nicht mehr als 1 Gew.% Oberflächenmodifizierungsmittel, wie ein oberflächenaktives Mittel oder ein Silikon, einarbeiten, um die Glätte der Oberfläche des aufgetragenen Films zu verbessern und Fehler in dem aufgetragenen Film, wie Krater oder "Pineholes" (kleine Löcher), zu vermeiden.

Die erfindungsgemäße Überzugsmasse kann als Antikorrosionsüberzug für verschiedene Metallsubstrate, wie Wasserleitungen, Wasserleitungsrohre, Bewässerungsrohre, Wassertanks und Unterwasserstrukturen und -elemente, verwendet werden.

Das Beschichten solcher Metallsubstrate mit der erfindungsgemäßen Überzugsmasse erfordert kein Spezialverfahren und übliche Beschichtungsverfahren können verwendet werden. Beispielsweise kann man ein Bürstenbeschichtungsverfahren, ein Sprühbeschichtungsverfahren, ein elektrostatisches Beschichtungsverfahren, ein Walzenbeschichtungsverfahren, ein Fließbeschichtungsverfahren oder ein Eintauchbeschichtungsverfahren verwenden. Die Dicke des beschichteten Films beträgt im allgemeinen mindestens 10  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 10 bis 300 und mehr bevorzugt 30 bis 200  $\mu\text{m}$ .

Der aufgetragene Film wird in an sich bekannter Weise getrocknet und dann eingebrannt. Die Brennbedingungen unterscheiden sich, abhängig von den Anteilen der Bestandteile in der Überzugsmasse. Im allgemeinen erfolgt das Einbrennen zufriedenstellend bei einer Temperatur von etwa 100 bis etwa 250°C während einer Zeit von etwa 5 Minuten bis etwa 40 Minuten.



Der aus der erfindungsgemäßen aufschlammungsartigen Überzugsmasse hergestellte, aufgetragene Film besteht aus einer Unterschicht aus dem Epoxyharz, die in Kontakt mit der Metallsubstratoberfläche ist, und einer Oberschicht aus dem olefinischen Harz. Die Adhäsion zwischen der Metallsubstratoberfläche und der Epoxyharzschicht und zwischen der Epoxyharzschicht und der Schicht aus olefinischem Harz ist sehr gut. Erfindungsgemäß erhält man eine starke Zwischenschichtadhäsion, die man bei aufgetragenen Filmen ähnlicher Strukturen, die nach den bekannten zweistufigen Beschichtungs-zweistufigen Einbrennverfahren hergestellt werden, nicht erhalten kann.

Der Verlauf der Bildung eines vielschichtigen, aufgetragenen Films durch die erfindungsgemäße aufschlammungsartige Überzugsmasse wird anhand der beigefügten Zeichnungen näher erläutert, in denen die stufenweisen Zustände bei der Anwendung der Überzugsmasse und der Filmbildung dargestellt sind. In Fig. 1 wird ein in dem flüssigen Medium (c) lösliches Epoxyharz verwendet und in Fig. 2 ist das Epoxyharz in dem flüssigen Medium (c) unlöslich. In beiden Fällen wird eine Überzugsmasse 3 von einem Vorratstank 1 auf ein Metallsubstrat 4 mittels einer Beschichtungsvorrichtung 2 angewendet. Dann wird durch Erhitzen (z.B. 30 min bei 180°C) unter Bildung eines vielschichtigen, aufgetragenen Films 5 gehärtet.

Durch verschiedene Methoden kann man feststellen, daß, wenn der aufgetragene Film aus der erfindungsgemäßen aufschlammungsartigen Überzugsmasse gebildet wird, zwei Schichten vollständig gebildet werden. Beispielsweise kann man die Anwesenheit beider Schichten mit einer klaren Grenzschicht bestätigen, indem man ein gefärbtes Pigment entweder in das feste Pulver (a) oder in das Harzmaterial (c) einarbeitet oder indem man Pigmente mit eindeutig unterschiedlichen Farben in beide dieser Komponenten einarbeitet.

t t und den entstehenden, aufgetragenen Film mikroskopisch untersucht. Alternativ kann man den aufgetragenen Film vollständig von der Metallsubstratoberfläche abziehen und die Infrarotabsorptionsspektren der beiden Oberflächen des entfernten, aufgetragenen Films nach einem Reflexionsverfahren bestimmen. Auf der Metallsubstratoberfläche wird ein Infrarotspektrum beobachtet, das fast vollständig einem reinen gehärteten Epoxyharz entspricht, und an der Gasphasen(Oberflächenschicht)-Seite wird ein Infrarotspektrum erhalten, das genau oder fast genau dem Polyolefinharz vor dem Vermischen entspricht. Man kann auch die Kontaktwinkel beider Oberflächen des abgeschälten Films mit Wasser und Paraffin messen. Unter Verwendung der erhaltenen Ergebnisse wird die Oberflächenenergie jeder Oberfläche entsprechend der Gleichung von Young und der Gleichung von Fowkes berechnet. Daraus kann bestätigt werden, daß die Oberflächenenergien der Oberflächenschicht und der Metallsubstratseite vollständig mit denen des reinen Olefinharzes und des reinen Epoxyharzes in gehärteter Form entsprechen. Beispielsweise betragen im folgenden Beispiel 1 die Oberflächenenergien der beiden Oberflächen 31,2 mN/m bzw. 42,0 mN/m, was zeigt, daß diese vollständig mit den reinen Materialien übereinstimmen.

Die erfindungsgemäße Überzugsmasse ergibt so einen aufgetragenen Film mit überlegener Korrosionsbeständigkeit, Wasserbeständigkeit und Wasserverschmutzungsbeständigkeit sowie hoher mechanischer Festigkeit.

Wird eine Überzugsmasse des Typs mit darin gelöstem Epoxyharz auf die Oberfläche eines Metallsubstrats aufgebracht, so ist die Benetzbarkeit der Metallsubstratoberfläche mit der Epoxyharzkomponente fast unmittelbar nach dem Beschichten vollständig. Aus diesem Grund verläuft die Bildung der Schicht aus Epoxyharzkomponente sehr leicht und die Bildung eines mehrschichtigen Films verläuft ebenfalls

sehr einfach. Die Verwendbarkeit und Nützlichkeit der Überzugsmasse ist ausgezeichnet, da die Viskosität der Überzugsmasse sehr leicht kontrolliert werden kann, indem man das flüssige Medium auf geeignete Weise auswählt. Wird andererseits eine Überzugsmasse des Typs, bei dem das Epoxyharz als unlösliches festes Pulver dispergiert ist, angewendet, so teilen sich die Teilchen aus festem Pulver voneinander durch eine Schicht aus schlechtem Lösungsmittel, und sie kommen nicht in direkten Kontakt, und somit tritt keine Problematik eines Verklebens auf. Im Laufe der Bildung des beschichteten Films bewegen sich die Teilchen leicht und nehmen die am engsten gepackte Struktur an, wobei sich das flüchtige organische schlechte Lösungsmittel verflüchtigt. Dementsprechend hat selbst eine dünne Schicht, z.B. ein aufgetragener Film mit einer Dicke von 10 bis 40  $\mu\text{m}$ , den Vorteil, daß man einen vollständig glatten, aufgetragenen Film mit Kontinuität nach dem Einbrennen erhält.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Prozentgehalte und Teile durch das Gewicht ausgedrückt.

#### Beispiel 1

Eine aufschlammungsartige Überzugsmasse wird hergestellt, indem man 45 Teile niedrig-dichtes Polyäthylenpulver (FLO-THENE UF-15, ein Produkt der Seitetsu Kagaku Kogyo K.K.) mit einem Schmelzindex von 1,5 g/10 min und einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 25  $\mu\text{m}$ , 55 Teile wärmehärtendes Epoxyharzpulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 30  $\mu\text{m}$ , enthaltend ein Epoxyharz vom Bisphenol A-Typ (Epikote 1004, ein Produkt der Shell Chemical Co.), mit einem zählendurchschnittlichen Molkulargewicht von 1400 und in m Epoxyäquivalent von 900 und Adipinsäuredihydrazid in einem Gewichtsverhältnis

von 100:5,5 in 150 Teil n ein s g mischt n, schl cht n Lösungsmittels aus Isooctan und n-Decan in einem Gewichtsverhältnis von 80:20 dispergiert. Die Überzugsmasse wird elektrostatisch auf eine Flußstahlplatte, die mit Zinkphosphat behandelt wurde, durch Sprühen aufgetragen und 20 min bei 200°C gehärtet. Man erhält einen glatten, aufgetragenen Film mit einer Dicke von etwa 45  $\mu\text{m}$ . Die Seite an der Gasphase und die Seite des Metallsubstrats des aufgetragenen Films werden in einer Tiefe von jeweils etwa 5  $\mu\text{m}$  abraziert und mittels Infrarotspektroskopie untersucht. Man stellt fest, daß der entstehende, aufgetragene Film ein vielschichtiger Film ist, der aus einer Schicht von Polyäthylen an der Dampfphasenseite und einer Schicht von gehärtetem Epoxyharz an der Metallsubstratseite in fast diskretem Zustand besteht. Die Eigenschaften des beschichteten Films werden nach den folgenden drei Testverfahren geprüft.

(1) Adhäsionsfestigkeit in Wasser

Kreuzschnitte (100/cm<sup>2</sup>) werden auf dem aufgetragenen Film erzeugt und der Film wird 800 h bei 40°C in warmes Wasser eingetaucht. Der Film wird einem Abschältest unter Verwendung eines Cellophanklebbandes unterworfen. Die Zahl der Quadrate, die nicht zwischen den Schichten oder zwischen dem Film und der Substratoberfläche abgeschält sind, wird gezählt und pro 100 ausgedrückt.

(2) Korrosionsbeständigkeit

Kratzer werden auf dem beschichteten Film erzeugt, und eine 5%ige wäßrige Natriumchloridlösung wird auf den beschichteten Film mittels eines Salzsprühtestgeräts gesprüht. Nach 1000 h wird die Breite (mm) eines korrodierenden Teils aus dem Schnitt bestimmt.

### (3) Beständigkeit gegenüber Wasserverschmutzung

Bestimmt gemäß JWWA K-115-1974. Der Film wird mit "annehmbar" bewertet, wenn die Menge an verbrauchtem Chlor (ppm) 0,7 oder weniger beträgt.

Die Ergebnisse der Versuche auf dem in Beispiel 1 erhaltenen, aufgetragenen Film sind wie folgt. Zum Vergleich wird ein aufgetragener Film aus dem gleichen Polyäthylen wie im obigen Beispiel (mit einer Dicke von  $45\mu\text{m}$ ) und ein aufgetragener Film aus dem gleichen Epoxyharz wie im obigen Beispiel verwendet und den gleichen Versuchen unterworfen. Die Ergebnisse werden im folgenden aufgeführt.

Probe	Adhäsionsfestigkeit in Wasser	Korrosionsbeständigkeit (mm)	Beständigkeit gegen Wasserverschmutzung (ppm)
vielschichtiger Film(erfindungsgemäß)	98/100	1,0	0,15
Polyäthylenfilm (Vergleich)	15/100	5,5	0,1
Epoxyharzfilm (Vergleich)	100/100	0,8	1,0

### Beispiel 2

Eine aufschlammungsartige Überzugsmasse wird hergestellt, indem man 30 Teile Propylen/Acrylsäure-Copolymerpulver (FIO-DEX P-2; Propyleneinheit etwa 94%; ein Produkt der Seitetsu Kagaku Kogyo K.K.) mit einem Schmelzindex von 20 g/10 min und einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von  $40\mu\text{m}$ , 30 Teile einer Lösung aus 3 Teilen Äthylen/Vinylacetat-Copolymer (EV-40, ein Produkt der Mitsui Polychemical Co., Ltd.; Äthyleneinheitengehalt = 60%) in 27 Teilen Isooctan, und 67 Teile wärmehärtendes Epoxyharzpulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von  $35\mu\text{m}$ , enthaltend ein Epoxyharz vom Bisph nol A-Typ (Epikote 1009, ein Produkt der Sh 11 Chemical

Co.) mit einem zahlendurchschnittlichen Molekulargewicht von 3750 und einem Epoxyäquivalent von 2850, Dicyandiamid, Rutil-titandioxid und rotem Eisenoxid in einem Gewichtsverhältnis von 100:4,5:30:20 in 120 Teilen einer Mischung aus schlechten Lösungsmitteln aus 2,2-Dimethylbutan, Isooctan, Methylisobutylketon und Kerosin in einem Gewichtsverhältnis von 35:50:7:8 dispergiert. Die entstehende Überzugsmasse wird elektrostatisch auf eine Flußstahlplatte durch Sprühen aufgetragen, die mit Zinkphosphat behandelt worden ist, und 15 min bei 220°C unter Bildung eines aufgetragenen Films mit einer Dicke von 125 µm gehärtet. Wird der Querschnitt des aufgetragenen Films mit dem Mikroskop geprüft, so wird bestätigt, daß eine eindeutige Propylen-copolymerschicht an der Gasphasenseite und eine gefärbte, gehärtete Epoxyharzschicht an der Substratoberflächenseite vorhanden sind. Der aufgetragene Film wird auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Ergebnisse sind wie folgt:

Adhäsionsfestigkeit in Wasser:	100/100
Korrosionsbeständigkeit:	1,2 mm
Beständigkeit gegen Wasser- verschmutzung:	0,2 ppm.

### Beispiel 3

Eine aufschlammungsartige Überzugsmasse wird hergestellt, indem man 50 Teile eines Pulvers mit einem Teilchendurchmesser von 5 bis 15 µm, erhalten durch chemisches Pulverisieren eines Äthylen/Vinylacetat-Copolymeren (Evaflex 360, Gehalt an Äthyleneinheiten = 75%; ein Produkt der Mitsui Polychemical Co., Ltd.), mit einem Schmelzindex von 2 g/10 min, 10 Teile des gleichen niedrig-dichten Polyäthylenpulvers, wie es in Beispiel 1 verwendet wurde, und 40 Teile eines Pulvers aus einer wärmehärtenden Epoxyharzmasse mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 20 µm und enthält ein Epoxyharz vom Bisphenol-Typ (Epikot

1002, ein Produkt der Shell Chemical Co.) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 und einem Epoxy-äquivalent von 650, flexibles dimeres Säure-Base-Epoxyharz (Epikote 872, ein Produkt der Shell Chemical Co.) mit einem Epoxyäquivalent von 650 und Hexamethylolmelamin als Härtungsmittel (PX-2000, ein Produkt der Sanwa Chemical Co.) in einem Gewichtsverhältnis von 80:20:30 in 180 Teilen n-Octan dispergiert. Die entstehende Überzugsmasse wird durch Luft auf eine mit Eisenphosphat behandelte Flußstahlplatte gesprüht und 15 min bei 210°C gehärtet. Man erhält einen glatten, aufgetragenen Film mit einer Dicke von etwa 25 µm. Werden die Gasphasenseite und die Substratoberflächenseite des aufgetragenen Films gemäß einem IR-Spektrum des totalen Reflexionstyps geprüft, so wird bestätigt, daß diese Schichten aus fast reinem Äthylen/Vinyl-Copolymerharz bzw. dem gehärteten Epoxyharz bestehen. Der entstehende, vielschichtige, aufgetragene Film wird auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 geprüft. Die Ergebnisse sind wie folgt:

Adhäsionsfestigkeit in Wasser	100/100
Korrosionsbeständigkeit	1,5 mm
Beständ.gegen Wasserverschmutzung	0,55 ppm.

#### Beispiel 4

Eine aufschlammungsartige Überzugsmasse wird hergestellt, indem man 30 Teile niedrig-dichtes Polyäthylenpulver (FLO-THENE UF-80, ein Produkt der Seitetsu Kagaku Kogyo K.K.) mit einem Schmelzindex von 80 g/10 min und einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 15 µm, 20 Teile hoch-dichtes Polyäthylenpulver (FLO-THENE UF-SPD, ein Produkt der Seitetsu Kagaku Kogyo K.K.) mit einem Schmelzindex von 1 g/10 min und einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 15 µm und 50 Teile eines Pulvers aus einem wärmehärtenden Epoxyharzmass mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 25 µm und enthaltend

Epikote 1004, Epoxyharz vom Phenol-Novolaktyp (Epikote 152, ein Produkt der Shell Chemical Co.) mit einem Epoxy-äquivalent von 175, 2,6-Xylenylbiguanid und ein Rostschuttpigment vom Eisenoxid-Typ (Rustack 450, ein Produkt der Toda Kogyo K.K.) in einem Gewichtsverhältnis von 70:30:5:20 in 120 Teilen einer Mischung aus schlechten Lösungsmitteln, enthaltend Isohexan und Isooctan in einem Mischgewichtsverhältnis von 50:50, dispergiert. Die erhaltene Überzugsmasse wird auf eine Flußstahlplatte aufgetragen, deren Oberfläche mit Trichloräthylen gereinigt worden ist. Sie wird 30 min bei 170°C gehärtet. Man erhält einen aufgetragenen Film, der auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 geprüft wird. Man erhält die folgenden Ergebnisse:

Adhäsionsfestigkeit in Wasser	95/100
Korrosionsbeständigkeit	0,8 mm
Beständ. gegenüber Wasserver- schmutzung	0,25 ppm.

#### Beispiel 5

Eine aufschlammungsartige Überzugsmasse wird hergestellt, indem man 30 Teile mittel-dichtes Polyäthylen (FLO-THENE M-13109) mit einem Schmelzindex von 4 g/10 min und einem maximalen Teilchendurchmesser von 74 µm, 30 Teile styrolhaltiges Polyäthylenpulver, erhalten durch Pfropfen von Styrol in einer Menge von etwa 10% auf Polyäthylen durch Ultraviolettbestrahlung, und 40 Teile eines Pulvers aus wärmehärtender Epoxyharzmasse mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 44 µm und enthaltend Epoxyharz vom Bisphenoltyp (Epikote 1007, ein Produkt der Shell Chemical Co.) mit einem zählendurchschnittlichen Molekulargewicht von 2900 und einem Epoxyäquivalent von 1780 und Trimellitsäureanhydrid in einem Gewichtsverhältnis von 100:6 in 100 Teilen eines Gemisches aus schlechten Lösungsmitteln, enthaltend n-Heptan und Methylcyclohexan in einem Gewichtsverhältnis von 60:40, dispergiert. Die entstehende Über-



zugsmasse wird elektrostatisch auf eine Flußstahlplatte aufgesprüht, auf die man ein Grundierungsmittel aus einem kationischen elektrophoretisch abscheidbaren Anstrichmittel (ED 9000, ein Produkt der Kansai Paint Co. Ltd.) aufgetragen hatte. Der Überzug wird 25 min bei 200°C gehärtet, und man erhält einen aufgetragenen Film mit einer Dicke von etwa 200  $\mu$ m. Der aufgetragene Film wird auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 geprüft, und man erhält die folgenden Ergebnisse:

Adhäsionsfestigkeit in Wasser	98/100
Korrosionsbeständigkeit	1,0 mm
Beständ.gegen Wasserverschmutzung	0,4 ppm.

#### Beispiel 6

Eine Überzugsmasse wird hergestellt, indem man 35 Teile niedrig-dichtes Polyäthylenpulver (FLO-THENE UF-80, ein Produkt der Seitetsu Kagaku Kogyo K.K.) mit einem Schmelzindex von 80 g/10 min und einem mittleren Teilchendurchmesser von 15  $\mu$ m, 60 Teile Epikote 828 (ein Produkt der Shell Chemical Co.; Molekulargewicht 380; Epoxyäquivalent 190) und 5 Teile 2,6-Xylenylbiguanid in 120 Teilen eines Lösungsmittels aus Methylisobutylketon, Isooctan und Toluol in einem Gewichtsverhältnis von 45:15:40 dispergiert und löst. Die entstehende Überzugsmasse wird auf eine mit Zinkphosphat behandelte Flußstahlplatte aufgetragen und 30 min bei 170°C gehärtet. Man erhält einen aufgetragenen Film mit einer Dicke von etwa 70  $\mu$ m. Die Gasphasenseite und die Metallsubstratoberflächenseite des aufgetragenen Films werden in einer Tiefe von etwa 5  $\mu$ m abraziert und mittels IR-Spektroskopie analysiert. Es wird bestätigt, daß der beschichtete Film aus Polyäthylen auf der Gasphasenseite und einem Epoxyharz auf der Substratoberflächenseite in Form zweier fast vollständig getrennter Schichten besteht. Die Eigenschaften des aufgetragenen Films werden nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1

geprüft. Die Ergebnisse werden im folgenden angegeben. Zum Vergleich wird der gleiche Versuch mit einem aufgetragenen Film (70  $\mu$ m dick) aus dem gleichen Polyäthylen, wie es oben verwendet wurde, und einem aufgetragenen Film (70  $\mu$ m dick) aus dem gleichen Epoxyharz, wie es oben verwendet wurde, durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Probe	Adhäsions- festigkeit in Wasser	Korrosionsbe- ständigkeit (mm)	Beständ.gegen Wasserverschmut- zung (ppm)
vielschichtiger Film (erfin- dungsgemäß)	100/100	0,8	0,2
Polyäthylenfilm (Vergleich)	23/100	5,0	0,1
Epoxyfilm (Vergleich)	100/100	0,8	1,1

#### Beispiel 7

Eine Überzugsmasse wird hergestellt, indem man 40 Teile niedrig-dichtes Polyäthylenpulver (FLO-THENE UF-1,5, ein Produkt der Seitetsu Kagaku K.K.) mit einem Schmelzindex von 1,5 g/10 min und einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 25  $\mu$ m, 5 Teile Äthylen/Acrylsäure-Copolymerpulver (FLO-DEX E-4, mit einem Äthylengehalt von etwa 90 Gew.%, ein Produkt der Seitetsu Kagaku Kogyo K.K.) mit einem Schmelzindex von 20 g/10 min und einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 25  $\mu$ m, 40 Teile Epoxyharz vom Bisphenol A-Typ (Epikote 1001, ein Produkt der Shell Chemical Co.) mit einem zählendurchschnittlichen Molekulargewicht von 900 und einem Epoxyäquivalent von 475, 15 Teile eines Härtungsmittels vom Hexamethylolmelamin-Typ (PX-2000, ein Produkt der Sanwa Chemical Co. Ltd.) und 10 Teile Eisenoxid (Bengara KNO, ein Produkt der Toda Kogyo K.K.) in 150 Teilen einer Lösungsmittelmischung aus Isobutylacetat, Cyclohexanon und Methylcyclohexan in einem Gewichtsverhältnis von 50:20:30 dispergiert und löst.

Die entstehende Überzugsmasse wird auf eine polierte Stahlplatte aufgetragen und 25 min bei 200°C gehärtet. Man erhält einen aufgetragenen Film mit einer Dicke von etwa 150 µm. Der Kreuzschnitt dieses aufgetragenen Films wird mit einem Mikroskop beobachtet. Es wird bestätigt, daß sich eine klare Polyäthylenschicht auf der Gasphasenseite und eine Epoxyharzschicht mit der Farbe von Eisenoxid auf der Substratseite gebildet haben. Der vielschichtige, aufgetragene Film wird auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 geprüft, und man erhält die folgenden Ergebnisse:

Adhäsionsfestigkeit in Wasser	100/100
Korrosionsbeständigkeit	1,0 mm
Beständ.gegen Wasserverschmutz.	0,3 ppm-

#### Beispiel 8

Eine Überzugsmasse wird hergestellt, indem man 60 Teile Pulver mit einem Teilchendurchmesser von 5 bis 15 µm, erhalten durch chemisches Pulverisieren eines Äthylen/Vinylacetat-Copolymeren (Evaflex 450 mit einem Äthylengehalt von 81 Gew.%; ein Produkt der Mitsui Polychemical Co., Ltd.), mit einem Schmelzindex von 15 g/10 min, 37,5 Teile Epoxyharz vom Phenol-Novolaktyp (Epikote 152, ein Produkt der Shell Chemical Co.) mit einem zählendurchschnittlichen Molekulargewicht von 350 und einem Epoxyäquivalent von 175, 2,5 Teile modifiziertes Dicyandiamid (Hardener HT2844, ein Produkt der Ciba-Geigy) und 10 Teile Rostschutzmittel (Rustock 450, ein Produkt der Toda Kogyo K.K.) in 120 Teilen eines gemischten Lösungsmittels aus Methylcellosolveacetat, Cyclohexanon, Isopropylalkohol und Cyclohexan in einem Gewichtsverhältnis von 25:25:15:35 dispergiert und löst. Die Überzugsmasse wird auf eine anodisch oxidierte Aluminiumplatte aufgetragen, die einer Versiegelungsbehandlung unterworfen wurde, und 30 min bei 180°C erhitzt, wobei man einen glatten, aufgetragenen Film mit einer Dicke von etwa 45 µm erhält.

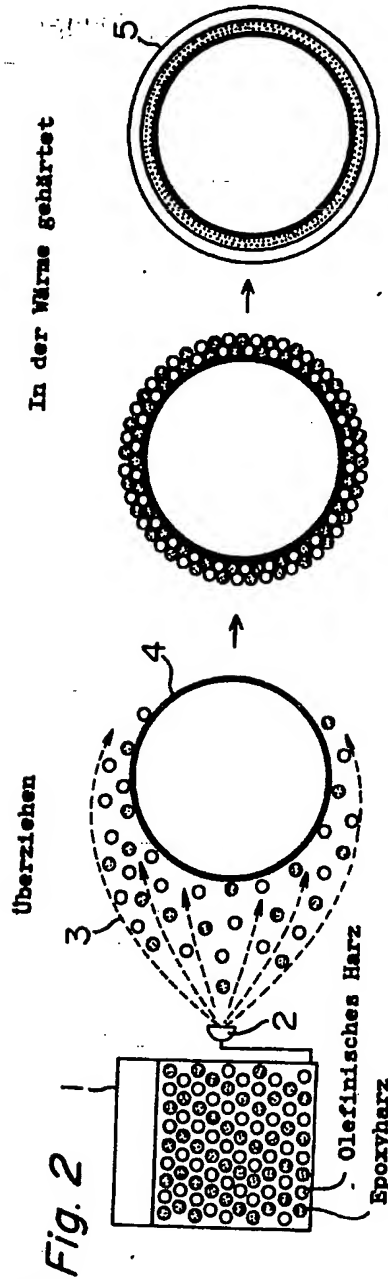
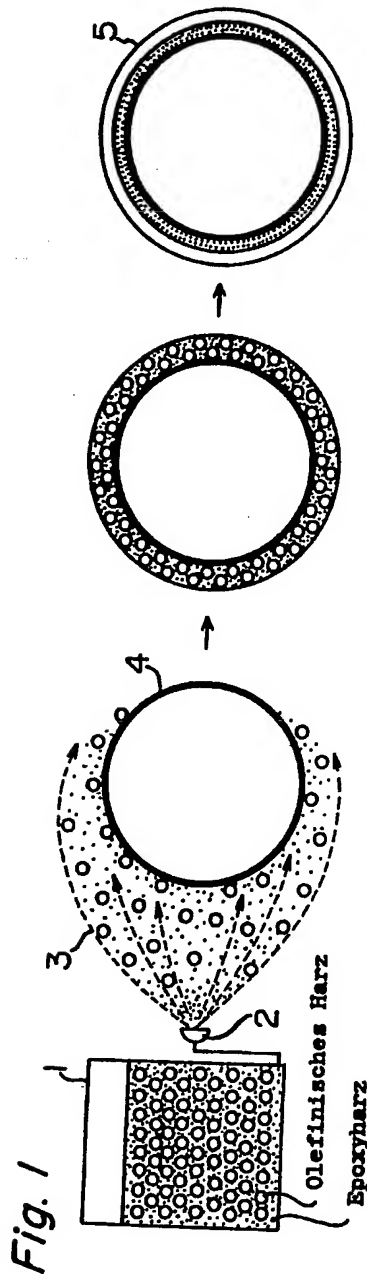
Die Bildung eines vollständigen, vielschichtigen Films wird nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 7 bestätigt. Der aufgetragene Film wird wie in Beispiel 1 geprüft, und man erhält die folgenden Ergebnisse:

Adhäsionsfestigkeit in Wasser	98/100
Korrosionsbeständigkeit	0,8 mm
Beständ. gegen Wasserverschmutzung	0,35 ppm.

Ende der Beschreibung.

- 36 -  
Leerseite

3008825



030037/0868